

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C08B 37/00, C09D 201/00, C08G 77/48, 77/42</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/31540</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	10. Oktober 1996 (10.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01369		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 1996 (28.03.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 12 428.6 3. April 1995 (03.04.95) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel- Platz 4, D-81737 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HACKL, Bernhard [DE/DE]; Della-Croce-Strasse 12, D-84489 Burghausen (DE). AMANN, Manfred [DE/DE]; Lerchenstrasse 3, D-85235 Odelzhausen (DE). KOLOSSA, Elmar [DE/DE]; Haus-Endt-Strasse 58, D-40593 Düsseldorf (DE). HER- RMANN, Franz [DE/DE]; Muehlbachstrasse 59, D-84547 Emmerting (DE).			
(74) Anwälte: BUDCZINSKI, Angelika usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D- 81737 München (DE).			
(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE/CYCLODEXTRIN COMPLEXES, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE AS ADDITIVES IN COATING COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: ORGANOPOLYSILOXAN/CYCLODEXTRIN-KOMPLEXE, DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWEN- DUNG ALS ADDITIVE IN BESCHICHTUNGSMASSEN			
(57) Abstract			
<p>Organopolysiloxane/cyclodextrin complexes obtainable by the mixing of cyclodextrines and/or cyclodextrin derivatives with organopolysiloxanes from units of formula (I) in which R may be the same or different and represents a hydrogen atom or a possibly substituted hydrocarbon radical which may be interrupted by oxygen atoms, R<sup>1</sup> may be the same or different and represents a hydrogen atom or possibly substituted hydrocarbon radical which may be interrupted by oxygen atoms, a is 0, 1, 2 or 3 and b is 0, 1, 2 or 3, provided that the sum of a and b is 3 or smaller. These complexes have a viscosity of 0.65 to 1,000,000 mm<sup>2</sup>/s at 25 °C and possibly solvents selected from the group of polar and unpolar organic solvents, water and their mixtures.</p>			
$R_a(R^1O)_bSiO_{4-a-b} \quad (I)$			
2			
(57) Zusammenfassung			
<p>Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplexe erhältlich durch Vermischen von Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinderivaten mit Organopolysiloxanen aus Einheiten der Formel (I), worin R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, der mit Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, bedeutet, R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, der mit Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, bedeutet, a 0, 1, 2 oder 3 ist und b 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b kleiner oder gleich 3 ist, und einer Viskosität von 0,65 bis 1000000 mm<sup>2</sup>/s bei 25 °C sowie gegebenenfalls Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der polaren und unpolaren organischen Lösungsmittel, Wasser und deren Gemische.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplexe, deren Herstellung sowie deren Verwendung als Additive in Beschichtungsmassen**

Die Erfindung betrifft Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplexe, deren Herstellung sowie deren Verwendung als Additive in Beschichtungsmassen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen unter der Bezeichnung "Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplexe" sowohl Komplexe von Siloxanen und Cyclodextrinen als auch von Siloxanen und Cyclodextrinderivaten verstanden werden.

Unter dem Begriff "Organopolysiloxan" sollen im Rahmen dieser Erfindung dimere, oligomere und polymere Siloxane verstanden werden.

Die meisten Lacksysteme enthalten organische Lösungsmittel. Maßnahmen zum Umweltschutz zwingen aber in zunehmendem Maße zur Vermeidung organischer Lösungsmittel in chemischen Zubereitungen. Demzufolge finden immer mehr wäßrige Systeme Verwendung. Außerdem sind organische Lösungsmittel oftmals aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften und ihrer Brandgefahr unerwünscht. Deshalb gewinnen Lacksysteme, die auf der Basis von Wasser oder wasserverdünnt sind, zunehmend an Bedeutung. Ein großer Nachteil dieser Systeme ist jedoch, daß gerade die hohe Oberflächenspannung von Wasser meist zu Defekten, wie z.B. Krater- und Porenbildung usw., führt, die unerwünscht sind.

- 2 -

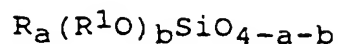
Zur Erniedrigung von Oberflächenspannungen werden in den herkömmlichen, wässrigen Lacksystemen üblicherweise Additive zugesetzt, wie z.B. Polydimethylsiloxane.

Organopolysiloxane haben in der Lackanwendung oft aufgrund von Unverträglichkeiten mit verschiedenen Bindemittelsystemen zum Teil negative Effekte auf die Lackeigenschaften, wie die Bildung von Benard'schen Zellen, eine verstärkte Kraterbildung, eine verminderte Untergrundbenetzung, eine Verschlechterung von Überlackierbarkeit und Zwischenhaftung, eine Zugluftempfindlichkeit, Wischerbildung sowie eine Spritznebelempfindlichkeit. Hierzu sei beispielsweise auf Haubennestel K. und Bubat A.: "Paint defects caused by polysiloxanes as a function of surface tension and structure of these polysiloxanes"; Congreß FATIPEC 1986, Volume 18th Number Vol. 2/A, Seite 343-351 verwiesen.

Zur Behebung dieser negativen Effekte ist die Fachwelt häufig bemüht, die Organopolysiloxane durch Einbau funktionaler Gruppen chemisch zu modifizieren, um die Verträglichkeit in den Lacksystemen, in denen sie eingesetzt werden, zu verbessern. Hierzu sei beispielsweise auf EP-A 586 048 (ausgegeben am 9. März 1994) und US 4,613,641 (BYK-Chemie GmbH; ausgegeben am 23. Juni 1986 bzw. die entsprechende DE-C 34 27 208 verwiesen. Die Modifizierung von Organopolysiloxanen ist jedoch im allgemeinen sehr zeit- und/oder kostenintensiv sowie oft nur in sehr eingeschränktem Maße möglich.

Gegenstand der Erfindung sind Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplexe erhältlich durch Vermischen von Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinderivaten mit Organopolysiloxanen aus Einheiten der Formel

- 3 -



-----

(I),

2.

worin

R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, der mit Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, bedeutet,

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, der mit Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist und

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b kleiner oder gleich 3 ist,

und einer Viskosität von 0,65 bis 1000000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C sowie gegebenenfalls Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der polaren und unpolaren organischen Lösungsmittel, Wasser und deren Gemische.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplexen durch Vermischen von Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinderivaten mit Organopolysiloxanen aus Einheiten der Formel (I) und einer Viskosität von 0,65 bis 1000000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C sowie gegebenenfalls Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der polaren und unpolaren organischen Lösungsmittel, Wasser und deren Gemische.

Vorzugsweise handelt es sich bei Rest R um gegebenenfalls mit Sauerstoffatomen unterbrochene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, die mit Estergruppen, Polyestergruppen, Halogenatomen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen substituiert sein können, wobei der Methyl-, Phenyl-Rest besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind halogenierte Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, der 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propylrest und 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m-, p-Chlorphenylrest, Polyoxyalkylenreste, wie Polyoxyethylen- und Polyoxypropylenrest, Alkoxyreste, wie Methoxy-, Ethoxyreste, Estergruppen und Polyestergruppen.

- 5 -

Vorzugsweise handelt es sich bei Rest  $R^1$  um Wasserstoffatom oder gegebenenfalls mit Sauerstoffatomen unterbrochene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, die mit Alkoxygruppen und Polyoxyalkylenresten substituiert sein können, wobei Wasserstoffatom, Polyoxyethylen und Polyoxypropylen besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Reste  $R^1$  sind die für Rest R angegebenen Beispiele für substituierte und unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen.

Vorzugsweise ist die Bedeutung von a 1 oder 2.

Vorzugsweise ist die Bedeutung von b 0 oder 1.

Vorzugsweise ist die Summe aus a und b durchschnittlich 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt in etwa 2.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxanen aus Einheiten der Formel (I) um lineare Organopolysiloxane, bei denen bis zu 10 Molprozent der Diorganosiloxyeinheiten durch  $RSiO_{3/2}-$ ,  $(R^1O)SiO_{3/2}-$  oder  $SiO_{4/2}$ -Einheiten ersetzt sein können, wobei R und  $R^1$  die obengenannte Bedeutung haben.

Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxane sind

- 6 -

$\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_x-\text{SiMe}_3$  mit  $x = 0$  bis 2500,  
 wie  $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_{70}-\text{SiMe}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_{200}-\text{SiMe}_3$  ,

$\text{HO}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_x-\text{SiMe}_2\text{OH}$  mit  $x = 1$  bis 2500,  
 wie  $\text{HO}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_{70}-\text{SiMe}_2\text{OH}$  ,

$\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{SiMeO}]_x-\text{SiMe}_3$  mit  $x = 1$  bis 2000  
 |  
 $(\text{CH}_2)_z\text{Me}$  und  $z = 1$  bis 25,

$\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{SiMePhO}]_x-[\text{SiMe}_2\text{O}]_y-\text{SiMe}_3$  mit  $y = 1$  bis 100,  
 wobei  $x$  so gewählt wird, daß der Phenylgehalt des Moleküls  
 maximal 30 Gewichtsprozent beträgt,

$\text{MePh}_2\text{SiO}-\text{SiMe}_2\text{O}-\text{SiPh}_2\text{Me}$ ,

$\text{MePh}_2\text{SiO}-\text{SiMePhO}-\text{SiPh}_2\text{Me}$ ,

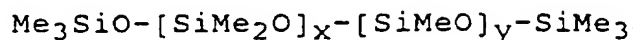
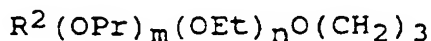
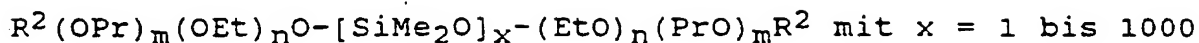
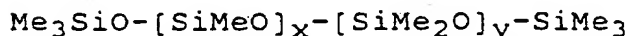
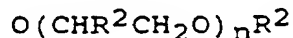
$\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{SiMeO}]_x-[\text{SiMeO}]_y-\text{SiMe}_3$  mit  $x = 1$  bis 50  
 | |  
 $\text{MePhCH}-\text{CH}_2$   $(\text{CH}_2)_z\text{Me}$  und  $z = 1$  bis 20  
 und  $x:y = 2:8$ ,

$\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{SiMeO}]_x-[\text{SiMeO}]_y-\text{SiMe}_3$  mit  $x = 1$  bis 50  
 | |  
 $\text{MePhCH}-\text{CH}_2$   $\text{CH}_2\text{Me}$  und  $x:y = 3:7$ ,

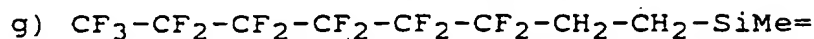
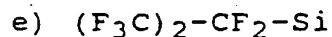
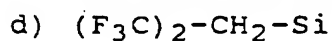
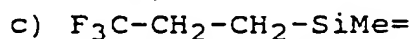
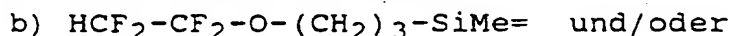
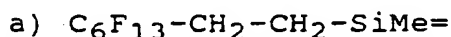
Phenylpolysiloxane mit Viskositäten von 20, 200 oder 1000  
 $\text{mm}^2/\text{s}$  bei  $25^\circ\text{C}$ , die sich jeweils so aus 6-10 Mol%  $\text{Me}_3\text{Si}-$ ,  
 62-66 Mol%  $\text{Me}_2\text{Si}=$ , 20-24 Mol%  $\text{PhSi}\equiv$  und 5 bis 12 Mol%  $\text{Ph}-$   
 zusammensetzen, daß in der Summe 100 % erhalten werden,



- 7 -

mit  $x = 0$  bis 1500und  $y = 1$  bis 500und  $n = 0$  bis 50und  $m = 0$  bis 50und  $\text{R}^2 = \text{H}, -\text{COMe}, -\text{Me}$ mit  $x = 1$  bis 1000und  $n = 0$  bis 50und  $m = 0$  bis 50und  $\text{R}^2 = \text{H}, -\text{COMe}$  und  $-\text{Me}$ ,mit  $x = 1$  bis 100und  $y = 0$  bis 100und  $n = 0$  bis 50und  $\text{R}^2 = \text{H}, -\text{Me}, -\text{Et}, -\text{Pr}$  und  $-(\text{CH}_2)_3\text{Me}$ ,

Organopolysiloxane mit einer Viskosität von 10 bis 100000  $\text{mm}^2/\text{s}$  bei  $25^\circ\text{C}$ , die mindestens eine Gruppierung



aufweisen,

wobei Me Methylrest, Et Ethylrest, Pr n-Propylrest und Ph Phenylrest bedeutet.

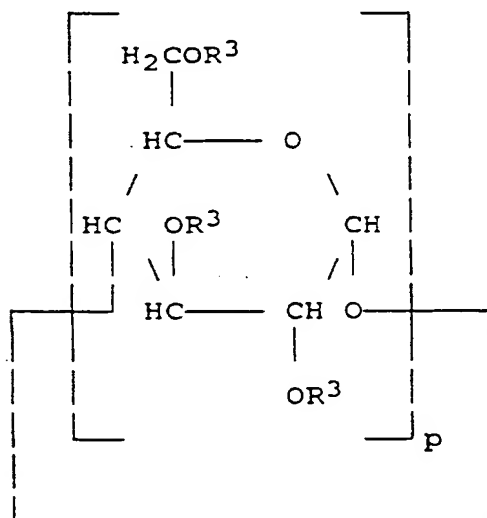
Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxanen um lineare Phenylpolysiloxane, Fluorkohlenwasserstoffsiloxane sowie Polydimethylsiloxane.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxanen kann es sich um eine Art eines Organopolysiloxans wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten derartiger Organopolysiloxane handeln.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxane sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Siliciumchemie gängigen Verfahren herstellbar.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Cyclodextrinen bzw. Cyclodextrinderivaten kann es sich um alle bisher bekannten Cyclodextrin(derivate) handeln.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Cyclodextrinen bzw. bei den -derivaten um solche der allgemeinen Formel



(II),

wobei  $R^3$  gleich oder verschieden sein kann und eine für Rest  $R^1$  oben angegebene Bedeutung hat und  $p$  6, 7 oder 8 ist.

Beispiele für  $R^3$  sind Wasserstoffatom, Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Acylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Glycosylreste, kationisch geladene Reste gemäß US-3,453,257 und anionisch geladene Reste gemäß US-3,426,011.

Vorzugsweise handelt es sich bei  $R^3$  um Wasserstoffatom und Methyl-, Hydroxypropyl-, Acetyl-, Carboxymethyl- oder 2-OH-3-Trimethylammoniopropylrest, wobei Methyl- und Hydroxypropylreste besonders bevorzugt sind.

Im Fall von  $R^3$  gleich Wasserstoff handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (II) um reine Cyclodextrine. Cyclodextrine sind nach außen hydrophil, wodurch sie sich sehr leicht in Wasser lösen.

Falls mindestens ein  $R^3$  eine Bedeutung verschieden Wasserstoff hat, handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (II) um Cyclodextrinderivate. Mit der Anzahl und Art der derivatisierten Stellen im Cyclodextrin wird unter anderem das hydrophile Verhalten der Cyclodextrinderivate bestimmt.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Cyclodextrinen bzw. Cyclodextrinderivaten um Methylcyclodextrinderivate gemäß der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen P 43 33 598.5 (Anmeldedatum: 1. Oktober 1993),

Acetylcyclodextrinderivate gemäß den deutschen Anmeldungen P 44 14 128.9 und P 44 14 138.6 (jeweils angemeldet am 22. April 1994) sowie

Glycosylcyclodextrinderivate gemäß DE-A-43 25 057 (angemeldet am 26. Juli 1993) bzw. der entsprechenden USSN 08/272144, wobei die genannten Anmeldungen zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung zu zählen sind.

- 10 -

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Cyclodextrinen bzw. Cyclodextrinderivaten kann es sich um eine Art eines Cyclodextrin(derivat)s wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten derartiger Cyclodextrin(derivat)e handeln.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Chemie üblichen Verfahren hergestellt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate und Organopolysiloxane vorzugsweise im Molverhältnis von 10:1 bis 1:10, besonders bevorzugt 3:1 bis 1:3, insbesondere 1:1, eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Vermischen der beiden Edukte auf beliebige und bisher bekannte Art und Weise erfolgen. Dabei werden die Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate und die Organopolysiloxane möglichst innig in Kontakt gebracht, beispielsweise durch starkes Verrühren, Schütteln oder Verkneten.

Falls erwünscht, kann zusätzlich zu Cyclodextrin(derivat) und Organopolysiloxan Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei die Bezeichnung Lösungsmittel nicht bedeutet, daß sich alle Reaktionskomponenten in diesem lösen müssen. So können Lösungsmittel verwendet werden, in denen sich sowohl Cyclodextrin(derivat) als auch Organopolysiloxan ganz oder teilweise lösen, wie auch Lösungsmittel, in denen sich ausschließlich Cyclodextrin(derivat) oder Organopolysiloxan ganz oder teilweise löst.

Bei dem gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittel handelt es sich um Wasser, polare organische Lösungsmittel, wie Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol

und Butanol, Aceton, Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid, apolare organische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Chloroform, Diethylether, Ethylacetat, p-Xylol und Alkane sowie deren Gemische.

Bevorzugt handelt es sich bei dem gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittel um Wasser.

Falls Lösungsmittel bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, handelt es sich vorzugsweise um Mengen von 10 bis 100000 Gewichtsteile, besonders bevorzugt um 50 bis 10000 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile eingesetztes Organopolysiloxan.

Die Temperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren über einen weiten Bereich variiert werden und hängt wesentlich nur von der Stabilität des Organopolysiloxans und des verwendeten Cyclodextrin(derivat)s ab. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer Temperatur von vorzugsweise 5 bis 95°C, besonders bevorzugt 30 bis 70°C, und bevorzugt bei dem Druck der umgebenden Atmosphäre, d.h. einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa, durchgeführt.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren in Anwesenheit von Lösungsmittel, insbesondere Wasser, durchgeführt, so werden erfindungsgemäße Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe erhalten, die abhängig von der Art des Organopolysiloxans und des Cyclodextrin(derivat)s ganz oder teilweise im verwendeten Lösungsmittel gelöst sind. Durch Entfernen des Lösungsmittels, beispielsweise durch Temperaturbehandlung, Destillation, Einrotieren am Rotationsverdampfer oder Lyophilisieren können die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe isoliert werden.

- 12 -

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe auf einfache Art und Weise erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe von flüchtigen Organopolysiloxanen haben den Vorteil, daß sie eine wesentlich geringere Flüchtigkeit zeigen als das unkomplexierte Organopolysiloxan.

Die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe haben den Vorteil, daß sie in der Regel eine höhere Wasserlöslichkeit haben im Vergleich mit den reinen Organopolysiloxanen, so daß sich daraus eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für wässrige Systeme ergeben.

Beispielsweise eignen sich die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe als Additive in Beschichtungsmassen, die Wasser enthalten und/oder mit Wasser verdünnbar sind, insbesondere als Lackadditive in wässrigen und/oder mit Wasser verdünnbaren Lacksystemen.

Die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe haben den Vorteil, daß sie im Anwendungsbereich von Additiven, insbesondere von 0,001 % bis 1 %, bezogen auf ein Gesamtbeschichtungssystem, die Additiv-Eigenschaften in Wasser ganz oder teilweise unverträglichen Substanzen, wie Organopolysiloxanen, im Wasser bzw. wässrigen System anwendbar machen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmassen, die Wasser enthalten und/oder mit Wasser verdünnbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Additive die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen enthalten erfindungsgemäße Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe in Mengen von vorzugsweise 0,001 bis 1 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse.

Vorzugsweise handelt es sich bei den als Additiven eingesetzten Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexen um solche, die bei 25°C und 1013 hPa eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g pro Liter Wasser haben, wie beispielsweise Komplexe von methylierten Cyclodextrinen mit einem Dimethylsiloxan.

Bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen handelt es sich bevorzugt um Anstrichmassen, wie beispielsweise Baustoffmassen (z.B. selbstnivellierende Bodenspachtelmassen), Dispersionslacke, Dispersionsfarben, Emulsionsfarben und Lacke generell, welche nach der Anwendung spezifische Eigenschaften ergeben, wie z.B. einen gut verlaufenden, einwandfrei durchhärtenden Anstrich oder Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse (Witterungs-, mechanische oder chemische Einflüsse) oder das Erzielen eines optischen Eindrucks, sowie Anstrichstoffe oder Beschichtungsmassen, welche auf Lacken basieren, wie z.B. Lackfarben.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen um Lacke, die Wasser enthalten und/oder mit Wasser verdünnbar sind, wie z.B. wasserlösliche Alkydharz- oder Phenolharz- oder Acrylharzlacke oder Lacke auf Basis von Polyethylen.

Bei den erfindungsgemäßen Lacken kann es sich um beliebige und bisher bekannte Lacktypen handeln, wie z.B. Flüssiglack, Pulverlack, Klarlack, Farblack, Wasserlack, chemisch härtende Lacke, physikalisch trocknende Lacke, oxidativ trocknende Lacke, lösemittelfreie Lacke und UV-härtende Lacke.

Die Hauptkomponenten der erfindungsgemäßen Lacke, wie Bindemittel, Lösungsmittel, Pigmente, Füllstoffe und Hilfsstoffe, können die gleichen sein wie bei den bisher bekannten Lacken.

Beispiele für Bindemittel sind Polyvinylchlorid, Polyvinyl-derivate, Polyvinylidenchlorid, wasserlösliche Bindemittel, wie Schellack, Maleinharze, Kolophonium modifizierte Phenolharze, lineare und verzweigte gesättigte Polyester, aminoplastvernetzende gesättigte Polyester, Fettsäure modifizierte Acryl- und Alkydharze und plastifizierte Harnstoffharze, wasserverdünnbare Bindemittel, wie Polyurethandispersionen, Epoxidharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharzemulsionen und Siliconharzemulsionen.

Beispiele für Lösungsmittel sind solche, die unter Normalbedingungen flüchtig sind, insbesondere organische Flüssigkeiten, die andere flüssige oder feste Stoffe zu lösen vermögen, ohne dabei sich selbst und den gelösten Stoff chemisch zu verändern, wie Kohlenstoffverbindungen, insbesondere Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate bzw. Abwandlungsprodukte, z.B. Halogenkohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester und Ketone.

Beispiele für Füllstoffe sind pulverförmige, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Substanzen, die zur Veränderung des Volumens sowie zur Erzielung technischer Eigenschaften eingesetzt werden, wie z.B. silikatische, sulfatische, carbonatische und natürliche Erden.

Beispiele für Hilfsstoffe sind Härtungskatalysatoren, Additive zur Erzielung von Spezialeffekten, die Rheologie beeinflussende Additive, Dispergiermittel, Pigmente und Farbstoffe.



Werden die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxan-komplexe in Anwesenheit von Wasser und/oder organischem Lösungsmittel hergestellt, so kann direkt das erhaltene Gemisch aus Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplex und Lösungsmittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen eingesetzt werden, falls das verwendete Lösungsmittel in der Beschichtungsmasse erwünscht ist.

Das Vermischen der erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe bzw. deren Lösungsmittelgemische mit den übrigen Ausgangssubstanzen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen kann auf beliebige und bereits bekannte Art und Weise erfolgen.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe bzw. deren Lösungsmittelgemische durch starkes Rühren, Schütteln oder Kneten in bekannten technischen Rühr- und Mischsystemen in das System eingebracht.

Die Verarbeitung und die Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen erfolgt abhängig von deren Zusammensetzung und dem Verwendungszweck auf die gleiche Weise wie sie bei herkömmlichen Beschichtungssystemen ohne die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe erfolgen würde.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Beschichtungsmassen, insbesondere die wässrigen Lacke, haben den Vorteil, daß sie die erfindungsgemäßen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe zumindest teilweise, bevorzugt vollständig, gelöst enthalten, wodurch das verwendete Organopolysiloxan sozusagen molekular in Wasser gelöst vorliegt.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Beschichtungsmassen, haben des weiteren den Vorteil, daß sie eine niedrige Oberflächenspannung aufweisen.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Lacke haben die Vorteile, daß sie hervorragende Verlaufseigenschaften, sehr gute Oberflächenglätte und eine verbesserte Substratbenetzung zeigen.

Die in den erfindungsgemäßen wässrigen Beschichtungsmassen enthaltenen Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe haben vorteilhafterweise eine Antischaumwirkung.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Lacke haben des weiteren die Vorteile, daß sie eine verbesserte Scheuerfestigkeit, einen erhöhten Glanz und eine sehr gute Gleit- und Kratzfestigkeit zeigen.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Lacke haben den Vorteil, daß bei deren Verwendung Kraterbildungen sowie weitere, in der Lackchemie übliche Oberflächenstörungen vermieden werden können.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen wässrigen Beschichtungsmassen die Vorteile, daß Hammerschlageffekte erzielt werden können, wenn Organopolysiloxane mit einer Viskosität von mehr als 10 000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C eingesetzt werden.

Bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen, die kein Wasser enthalten, aber mit Wasser verdünnbar sind, zeigen sich die obengenannten Vorteile, wenn sie, z.B. vor der jeweiligen Anwendung, mit Wasser verdünnt werden.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur also bei etwa 20°C bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben sollen sich auf eine Temperatur von 25°C beziehen.

#### Beispiel 1

2,9 g wasserfreies Methyl- $\alpha$ -Cyclodextrin (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Alpha W6 M1.8" bei der Wacker-Chemie GmbH) werden mit 1,2 g Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 5 mm<sup>2</sup>/s (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH unter der Bezeichnung "AK5") in 50 ml Isopropanol aufgenommen. Der Ansatz wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 50°C/ 80 mbar in einem Rotationsverdampfer abgetrennt. Der Rückstand wird im Trockenschrank bei einer Temperatur von 40°C 48 Stunden lang getrocknet. Die Löslichkeit des Ausgangsstoffes Polydimethylsiloxan sowie des erfindungsgemäß hergestellten Organopolysiloxan/Cyclodextrinkomplexes jeweils in Wasser wird bei 30°C und dem Druck der umgebenden Atmosphäre bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1

	Dimethylpoly- siloxan	Dimethylpolysiloxan/ Cyclodextrinkomplex
Wasserlöslichkeit (g/l)	< 0,01	0,53

Der erfindungsgemäße Komplex zeigt im Vergleich zu dem unkomplexierten Polydimethylsiloxan eine signifikante Erhöhung der Wasserlöslichkeit.

Zur Charakterisierung des erhaltenen Komplexes können auch thermoanalytische Methoden verwendet werden. Im vorliegenden Fall handelt es sich bei dem als Ausgangsstoff verwendeten Dimethylpolysiloxan um ein recht flüchtiges Molekül. Durch die Komplexbildung mit Cyclodextrin wird die Flüchtigkeit nahezu vollständig herabgesetzt. Ein Vergleich der thermogravimetrischen Analyse von freiem Dimethylpolysiloxan und dem hergestellten Komplex zeigt, daß die komplexierte Form bis zu einer Temperatur > 150°C im Komplex stabil vorliegt, während das freie Siloxan bereits bei Temperaturen < 100°C flüchtig ist.

#### Beispiel 2

9,6 g wasserfreies Methyl- $\beta$ -Cyclodextrin (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Beta W7 M1.8" bei der Wacker-Chemie GmbH) werden mit 3,9 g Polydimethylsiloxan (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "AK5" bei der Wacker-Chemie GmbH) in 82 ml Aceton aufgenommen. Der Ansatz wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 50°C/80 mbar in einem Rotationsverdampfer abgetrennt. Der

Rückstand wird im Trockenschrank bei einer Temperatur von 40°C 48 Stunden lang getrocknet. Die Löslichkeit des Ausgangsstoffes Polydimethylsiloxan sowie des erfindungsgemäß hergestellten Organopolysiloxan/Cyclodextrinkomplexes jeweils in Wasser wird bei 30°C und dem Druck der umgebenden Atmosphäre bestimmt. Leicht bestimmt werden kann die Wasserlöslichkeit auf gravimetrischem Weg durch Einwiegen der Probe in Wasser bis zur Löslichkeitsgrenze. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2

	Dimethylpoly- siloxan	Dimethylpolysiloxan/ Cyclodextrinkomplex
Wasserlöslichkeit (g/l)	< 0,01	0,26

Das Produkt zeigt im Vergleich zu dem unkomplexierten Polydimethylsiloxan eine signifikante Erhöhung der Wasserlöslichkeit.

Neben dem gravimetrischen Verfahren kann auch mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie ( $^1\text{H}$ -NMR) leicht gezeigt werden, daß sich durch die Komplexierung mit Cyclodextrinen Dimethylsiloxane in der Wasserphase nachweisen lassen, was ohne Komplexierung nicht möglich ist. Dazu wird der trockene Organosiloxan/Cyclodextrinkomplex in Wasser suspendiert. Der Ansatz wird geschüttelt, typischerweise über Nacht, wobei gegebenenfalls die Temperatur Raumtemperatur übersteigen kann, z.B. bei 40°C. Unlösliche Reste werden anschließend abzentrifugiert, und die Wasserphase wird untersucht. Am einfachsten wird das Wasser mittels Gefriertrocknung entfernt und der Rückstand mittels  $^1\text{H}$ -NMR untersucht. Es

- 20 -

zeigen sich die für Dimethylsiloxane typischen Signale. Mittels dieses Verfahrens lassen sich sehr gut Aussagen über das qualitative Vorliegen eines wasserlöslichen Siliconöls machen. Eine genaue quantitative Bestimmung ist mit diesem Verfahren nur schwer möglich. Aus der Integration der Signale kann aber in Einzelfällen auch die Stöchiometrie, d.h. das Verhältnis von Cyclodextrin zu eingeschlossenem Siliconöl bestimmt werden.

Gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ergibt sich im erfindungsgemäßen Komplex ein Molverhältnis von Cyclodextrin zu Siliconöl von 1,7 zu 1.

### Beispiel 3

11,1 g  $\gamma$ -Cyclodextrin (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Gamma W8" bei der Wacker-Chemie GmbH) werden in 100 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 1 g Dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 350 mm<sup>2</sup>/s (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "AK 350" bei der Wacker-Chemie GmbH) wird der Ansatz verschlossen und bei Raumtemperatur 12 Stunden lang heftig geschüttelt. Der so erhaltene Cyclodextrin-komplex fällt als kräftiger Niederschlag aus der Lösung aus und wird abfiltriert. Das noch feuchte Präzipitat wird im Trockenschrank bei einer Temperatur von 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Als Produkt erhält man 12 g eines weißen Pulvers, welches zwar schlecht in Wasser löslich ist aber immer noch wesentlich besser wasserlöslich als das unkomplexierte Siloxan.

### Beispiel 3A

Ganz entsprechend erhält man bei analoger Ausführung des Beispiels 3 unter Verwendung von 11,1 g  $\gamma$ -Cyclodextrin und 1 g eines cyclischen Dimethylsiloxans (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "CM 020" bei der Wacker-Chemie GmbH) ebenfalls einen Organopolysiloxan/Cyclodextrinkomplex, welcher zwar schlecht in Wasser löslich ist aber immer noch wesentlich besser wasserlöslich als das unkomplexierte Siloxan. Gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ergibt sich im erfindungsgemäßen Komplex ein Molverhältnis von  $\gamma$ -Cyclodextrin zu Cyclosiloxan von 1,8 zu 1.

### Beispiel 4

10 g  $\beta$ -Cyclodextrin (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Beta W7" bei der Wacker-Chemie GmbH) werden in 100 ml Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 1 ml phenyliertem Dimethylsiloxan (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "AR200" bei der Wacker-Chemie GmbH) wird der Ansatz bei 30°C heftig geschüttelt (3 Stunden) und mehrere Male (alle 10 Minuten) im Ultraschallbad (für jeweils 1 min bei 600 W) beschallt. Der trübe Ansatz wird zentrifugiert und die wässrige Lösung, welche einen löslichen Cyclodextrinkomplex enthält, mittels Spektralphotometrie untersucht. Die Lösung zeigt das typische Spektrum eines phenylierten Polydimethylsiloxans, die Extinktion (260 nm) beträgt gegen eine 10 %ige wässrige Cyclodextrinlösung 0,2.

Zur Isolierung des Komplexes wird vorhandenes Wasser mittels Gefriertrocknung entfernt.

## Beispiel 4A

Ganz analog lassen sich auch mit den in Tabelle 3 aufgeführten Cyclodextrinen gut wasserlösliche Komplexe mit dem in Beispiel 4 näher bezeichneten phenylierten Dimethylsiloxan herstellen. Wässrige Lösungen dieser Komplexe zeigen das typische Absorptionsspektrum eines phenylierten Dimethylsiloxans. Die gute Wasserlöslichkeit der Komplexe läßt sich an den hohen Extinktionswerten (260 nm) der in Wasser gelösten Komplexe ablesen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3

Zur Herstellung des Komplexes eingesetzter Cyclodextrintyp	Extinktion bei 260 nm gegen 10%ige wäßrige Lösung des entsprechenden Cyclodextrins
$\alpha$ -Cyclodextrin	0,097
$\beta$ -Cyclodextrin	0,274
$\gamma$ -Cyclodextrin	0,207
Methyl- $\alpha$ -Cyclodextrin DS 1,8	0,530
Methyl- $\beta$ -Cyclodextrin DS 1,8	0,037
Methyl- $\gamma$ -Cyclodextrin DS 1,8	0,151
Acetyl- $\beta$ -Cyclodextrin DS 1,0	0,073
Acetyl- $\gamma$ -Cyclodextrin DS 0,9	0,199

"DS" in der Tabelle bedeutet "Degree of Substitution".

## Beispiel 5

In einem 250 ml Rundkolben werden 5 g Methyl- $\beta$ -Cyclodextrin (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Beta W7 M1.8" bei der Wacker-Chemie GmbH) in 100 ml Wasser gelöst. Nach



Zugabe von 40 ml Ethanol werden 0,8 g fluoriertes Organosiloxan mit einer Viskosität von 1000 mm<sup>2</sup>/s (käuferlich erhältlich unter der Bezeichnung "AF 98/1000" bei der Wacker-Chemie GmbH) zugegeben und 5 Stunden bei 70°C im Wasserbad kräftig gerührt. Nach Abkühlen (12 Stunden) auf Raumtemperatur wird das Ethanol abdestilliert und das Wasser durch Gefriertrocknung entfernt.

Als Produkt erhält man 5,5 g eines weißen Pulvers. Die Wasserlöslichkeit des Komplexes ist signifikant höher als die des freien Silikonöls.

#### Beispiel 6

Wasserverdünnbarer Einbrennlack, weiß

Komponente		Gewichtsteile
1	Bindemittel: anionische Dispersion eines mit trocknenden Fettsäuren modifizierten Polyesterharzes	40
2	methyliertes Melamin-Formaldehyd-Harz	7
3	Netz- und Dispergiermittel, Hilfsmittel zur Pigmentbenetzung	0,5
4	Entschäumer	0,3
5	pyrogene Kieselsäure	1
6	Titandioxid	25

- 24 -

7	Lösungsmittel Butylglycol	2
8	Bindemittel: anionische Dispersion eines, mit trocknenden Fettsäuren modifizierten Polyesterharzes	20
9	Lösung eines polyethermodifizierten Polydimethylsiloxans zur Verlaufs- verbesserung	0,5
10	deionisiertes Wasser	3,7

Komponente 1 bzw. 8 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Halwedrol OX 47-2/40W" bei Hüttenes Albertus Lackrohstoffe, Düsseldorf.

Komponente 2 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Cymel 373/85 H<sub>2</sub>O" bei Dyno-Cyanamid, Düsseldorf.

Komponente 3 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Dispergiermittel Coatex BR3" bei Coatex, Lyon-Frankreich.

Komponente 4 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "BYK 20" bei BYK, Wesel.

Komponente 5 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "WACKER HDK H 15" bei Wacker-Chemie GmbH, München.

Komponente 6 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "TiO<sub>2</sub> RN 57" bei Kronos-Titan, Leverkusen.

Komponente 7 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Butylglycol" bei Riedel de Haen, Seelze.

Komponente 9 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Siliconöl L 052" bei Wacker-Chemie GmbH, München.

In einem ersten Schritt werden Komponenten 1 bis 7 vorge-mischt und mit einer Perlmühle dispergiert. Anschließend wird jeweils ein Teil dieser Mischung

- a) mit den Komponenten 8 bis 10 vermischt und auf Glas auf-gelackt;
- b) mit den Komponenten 8 bis 10 und 0,001 %, bezogen auf die Gesamtformulierung, Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplex gemäß Beispiel 4 vermischt und auf Glas aufge-lackt;
- c) mit den Komponenten 8 bis 10 und 0,1 %, bezogen auf die Gesamtformulierung, Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplex gemäß Beispiel 4 vermischt und auf Glas aufge-lackt;
- d) mit den Komponenten 8 bis 10 und 1 %, bezogen auf die Gesamtformulierung, Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplex gemäß Beispiel 4 vermischt und auf Glas aufge-lackt.

Der pH-Wert der so erhaltenen Mischungen wird jeweils mit etwas Triethylamin auf ca. 7,5 eingestellt.

Die Einbrennbedingungen sind 30 Minuten bei 120°C.

Nun werden bei einer jeden Probe an 4 cm<sup>2</sup> lackierter Ober-fläche (aufgezogen mit 60µm Rakel) Nadelsticheffekte gemes-sen. Die Auszählung der Nadelstiche erfolgte an einem han-delsüblichen Labormikroskop. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Versuch	6a)	6b)	6c)	6d)
Anzahl der Nadelstiche an 4 cm <sup>2</sup> Lackfläche	122	115	20	0

Beispiel 6a) ist ein Vergleichsversuch. Die Versuchsreihe zeigt, daß die Anzahl der Nadelstiche durch den Zusatz von Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplex deutlich vermindert werden kann.

## Beispiel 7

## Wasserverdünntbarer Decklack

Komponente		Gewichtsteile
1	Bindemittel: anionische Dispersion eines, mit trocknenden Fettsäuren modifizierten Polyesterharzes	35
2	Titandioxid	22,4
3	pyrogene Kieselsäure	1
4	Entschäumer	0,3
5	Bindemittel: anionische Dispersion eines, mit trocknenden Fettsäuren modifizierten Polyesterharzes	35,4

- 27 -

6	Lösung eines polyethermodifizierten Polydimethylsilazans zur Verlaufsverbesserung	0,5
7	Additiv zur Verbesserung der Untergrundbenetzung	0,3
8	Wasser deionisiert	2,1
9	hydrophiler Kombinationstrockner	2,8
10	Hautverhinderungsmittel: reines, leicht flüchtiges Oxim	0,2

Komponenten 1, 2, 3, 4, 5 und 6 sind erhältlich wie in Beispiel 6 angegeben.

Komponente 7 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "BYK 346" bei BYK, Wesel.

Komponente 9 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Octa aqua 123" bei Gebr. Borchers, Düsseldorf.

Komponente 10 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Ascinin R 55" bei der Bayer AG, Leverkusen.

In einem ersten Schritt werden Komponenten 1 bis 4 vorge-mischt und mit einer Perlmühle dispergiert. Anschließend wird jeweils ein Teil dieser Mischung

- a) mit den Komponenten 5 bis 10 vermischt und auf Glas aufgelackt;
- b) mit den Komponenten 5 bis 10 und 1 %, bezogen auf die Gesamtformulierung, Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplex gemäß Beispiel 2 vermischt und auf Glas aufgelackt.

Der pH-Wert der so erhaltenen Formulierungen wird mit 25 %igem Ammoniak in Wasser auf ca. 7,5 eingestellt.

Die Einbrennbedingungen sind 30 Minuten bei 120°C.

Am trockenen Lack werden mit Meßgerät Refo 3 von Dr. Lange, Düsseldorf: Winkel 20/60/85 Grad (Naßfilmstärke 60µm) Glanzmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5.

Tabelle 5

Versuch	7a)	7b)
Glanzzahl bei Winkel 20°	41,5	68,5
Glanzzahl bei Winkel 60°	73,4	86,2
Glanzzahl bei Winkel 85°	88,1	91,2

Beispiel 7a) ist ein Vergleichsversuch. Die Versuchsreihe zeigt, daß durch den Zusatz von Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplex eine deutliche Glanzerhöhung bewirkt wird.

## Beispiel 8

Acrylmodifiziertes Alkydharzsystem in wäßriger Emulsionsform

Komponente		Gewichtsteile
1	Bindemittel: Oxidativ-trocknendes acrylmodifiziertes Alkydharz in wäßriger Emulsionsform	300
2	Kombinationstrockner bleifrei, gelöst in Testbenzin/Wasser	3,7
3	Netz- und Antiausschwimmittel: Präkondensat aus Polyesterharz und siliconhaltigem Melaminharz, gelöst in Butylglykol	0,3
4	pyrogene Kieselsäure	2,5
5	Hautverhinderungsmittel	2,5

Komponente 1 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Resydrol AY 334w" bei der Hoechst AG, Frankfurt.

Komponente 2 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Sikkativ VXW 4940" bei Vianova Kunstharz, Graz.

- 30 -

Komponente 3 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Netzmittel XL 203" bei Vianova Kunstharz, Graz.

Komponente 4 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "WACKER HDK H 20" bei der Wacker-Chemie GmbH, München.

Komponente 5 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Antioxidantien Additol XL 297" bei Vianova Kunstharz, Graz.

Die Komponenten 1 bis 3 werden mit einem handelsüblichen Dissolver und einer 5 cm Rührerscheibe in einer 5 l Blechdose bei 2000 U/min 5 Minuten unter Wasserkühlung vorgemischt. Die ganze Mischung wird dann mit destilliertem Wasser auf eine Auslaufviskosität (DIN 4 Becher) von ca. 30 Sekunden eingestellt. Nun wird die Komponente 4 in einer Perlmühle zugemischt und in einem 1 l Rührgefäß dann mit einer Dissolver-scheibe mit drei Mahleinsätzen von je 4 cm Durchmesser mit 200 U/min zugerührt. Die Mischdauer beträgt 15 Minuten. Die Komponente 5 wird dann 5 min mit einer Perlmühle eindis-pergiert.

Gleiche Teile der so erhaltenen Mischung werden nun mit den in Tabelle 6 angegebenen Mengen an Organopolysiloxan/Cyclo-dextrin-Komplex gemäß Beispiel 5, jeweils bezogen auf die betrachtete Gesamtformulierung, vermischt und dann die Anti-schaumwirkung getestet. Dazu wird in dem obengenannten Rühr-gefäß 3 Minuten mit obengenannter Dissolver-scheibe bei 3500 U/min gerührt und dann die Zeit bis zum vollständigen Schaumzerfall in Sekunden gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6.



Tabelle 6

Versuch	8a)	8b)	8c)
Komplexzusatz	0	0,001 %	1 %
Schaumzerfall in Sekunden	330	300	15

Beispiel 8a) ist ein Vergleichsversuch. Die Versuchsreihe zeigt, daß durch den Zusatz von Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplex die Schaumzerfallszeit beschleunigt wird.

## Beispiel 9

Alkyd-Acryl-Hybridsystem in wäßriger Emulsionsform

Komponente		Gewichtsteile
1	Bindemittel: Oxidativ-trocknendes ammoniakneutralisiertes Alkyd-Acryl-Hybridsystem in wäßriger Emulsionsform	300
2	Kombinationstrockner bleifrei, gelöst in Testbenzin/Wasser	3,7
3	Netz- und Antiausschwimmittel: Präkondensat aus Polyesterharz und	0,3

- 32 -

	siliconhaltigem Melaminharz, gelöst in Butylglykol	
4	pyrogene Kieselsäure	2,5
5	Hautverhinderungsmittel	2,5

Komponente 1 ist käuflich erhältlich unter der Bezeichnung "Resydrol VWA 6033" bei der Hoechst AG, Frankfurt.

Komponenten 2, 3, 4 und 5 sind wie in Beispiel 8 angegeben erhältlich.

Die Komponenten 1 bis 3 werden mit einem handelsüblichen Dissolver und einer 5 cm Rührerscheibe in einer 5 l Blechdose bei 2000 U/min 5 Minuten unter Wasserkühlung vorgemischt. Die ganze Mischung wird dann mit destilliertem Wasser auf eine Auslaufviskosität (DIN 4 Becher) von ca. 30 Sekunden eingestellt. Die Komponente 4 wird in einer Perlmühle zuge-mischt und in einem 1 l Rührgefäß dann mit einer Dissolver-scheibe mit drei Mahleinsätzen von je 4 cm Durchmesser mit 200 U/min gerührt. Die Mischdauer beträgt 15 Minuten. Die Komponente 5 wird dann 5 Minuten mit einer Perlmühle eindis-pergiert.

Gleiche Teile der so erhaltenen Mischung werden nun mit den in Tabelle 7 angegebenen Mengen an Organopolysiloxan/Cyclo-dextrin-Komplex gemäß Beispiel 5, jeweils bezogen auf die betrachtete Gesamtformulierung, vermischt und dann die Anti-schaumwirkung getestet. Dazu wird in dem obengenannten Rühr-gefäß 3 Minuten mit obengenannter Dissolver-scheibe bei 3500 U/min gerührt und dann die Zeit bis zum vollständigen Schaumzerfall in Sekunden gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 7.

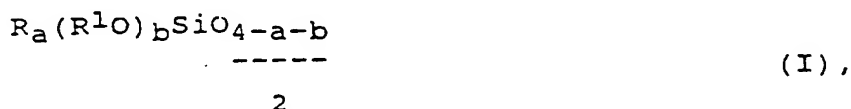
Tabelle 7

Versuch	9a)	9b)	9c)	9d)
Komplexzusatz	0	0,001 %	0,1 %	1 %
Schaumzerfall in Sekunden	225	220	120	35

Beispiel 9a) ist ein Vergleichsversuch. Die Versuchsreihe zeigt, daß durch den Zusatz von Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplex die Schaumzerfallszeit beschleunigt wird.

## Patentansprüche

1. Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplexe erhältlich durch Vermischen von Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinderivaten mit Organopolysiloxanen aus Einheiten der Formel



worin

R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, der mit Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, bedeutet,

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, der mit Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist und

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b kleiner oder gleich 3 ist,

und einer Viskosität von 0,65 bis 1000000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C sowie gegebenenfalls Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der polaren und unpolaren organischen Lösungsmittel, Wasser und deren Gemische.

2. Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Organopolysiloxanen aus Einheiten der Formel (I) um lineare Organopolysiloxane handelt, bei denen bis zu 10 Molprozent der Diorganosiloxyeinheiten durch RSiO<sub>3/2</sub>-, (R<sup>1</sup>O)SiO<sub>3/2</sub>-

oder  $\text{SiO}_4/2$ -Einheiten ersetzt sein können, wobei R und  $\text{R}^1$  jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.

3. Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxan/Cyclodextrin-Komplexen durch Vermischen von Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinderivaten mit Organopolysiloxanen aus Einheiten der Formel (I) und einer Viskosität von 0,65 bis 1000000  $\text{mm}^2/\text{s}$  bei  $25^\circ\text{C}$  sowie gegebenenfalls Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der polaren und unpolaren organischen Lösungsmittel, Wasser und deren Gemische.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser handelt.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate und Organopolysiloxane im Molverhältnis 3:1 bis 1:3 eingesetzt werden.
6. Beschichtungsmassen, die Wasser enthalten und/oder mit Wasser verdünnbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Additive die Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe gemäß Anspruch 1 enthalten.
7. Beschichtungsmassen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Lacke handelt, die Wasser enthalten und/oder mit Wasser verdünnbar sind.
8. Beschichtungsmassen gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Cyclodextrin/Organopolysiloxankomplexe in Mengen von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmasse, enthalten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/01369

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B37/00 C09D201/00 C08G77/48 C08G77/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	Database PAJ/JPO & JP-A-7150072(Catalysts & Chem Ind) 13/6 95 XP002009472 see abstract ---	1-8
X	EP,A,0 586 332 (CIBA-GEIGY) 9 March 1994 see claim 10 ---	1-5
A	DE,A,43 24 636 (SCHURIG) 11 May 1994 see abstract and example 3 ---	1
A	US,A,4 781 858 (MIZUKAMI) 1 November 1988 see claim 2 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 1996

Date of mailing of the international search report

05.08.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J